

JAPANESE

[JP,2885919,B]

<u>CLAIMS</u>	<u>DETAILED DESCRIPTION</u>	<u>TECHNICAL FIELD</u>	<u>PRIOR ART</u>	<u>EFFECT OF THE INVENTION</u>	<u>TECHNICAL PROBLEM</u>	<u>MEANS</u>	<u>EXAMPLE</u>
---------------	-----------------------------	------------------------	------------------	--------------------------------	--------------------------	--------------	----------------

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] (a) The denaturation propylene ethylene copolymer which the monomeric unit based on 60-85-mol % and ethylene in the monomeric unit based on a propylene is 40-15-mol %, and (b) weight average molecular weight is 70,000-200,000, and 1000 or less component is 1.0 or less % of the weight of the whole, and is characterized by combining and having the (c) carboxyl group or its anhydride radical in the range of 0.12 - 0.50 mmol/g.

[Claim 2] (a) The propylene ethylene copolymer whose monomeric unit based on 60-85-mol % and ethylene in the monomeric unit based on a propylene is 40-15-mol % and whose weight average molecular weight is 100,000-7 million The unsaturated compound which has a 100 weight sections (b) carboxyl group or its anhydride radical 1 - 10 weight section (c) organic peroxide The manufacture approach of the denaturation propylene ethylene copolymer according to claim 1 characterized by heating the mixture of 0.01 - 2 weight section.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

(Field of the Invention)

This invention relates to the denaturation propylene ethylene copolymer which has comparatively high molecular weight and comes to denaturalize with a carboxylic acid or its anhydride in the high amount of installation, and its manufacture approach.

(Prior art)

Polyolefin resin is excellent in many properties, such as thermal stability, chemical resistance, and acid resistance, as thermoplastics, and is widely used as a blow molding product, an injection-molding product, a film, a sheet, fiber, etc. While these polyolefin resin is high resin of versatility, since it does not have the polar functional group in intramolecular, as compared with other resin, physical properties, such as an adhesive property, printing nature, and paintwork, are inferior, and the use range is restricted. In order to compensate the above faults which polyolefin resin has, the approach of denaturalizing polyolefin resin using the unsaturated compound (it only being written as a modifier below) which has a carboxyl group or its anhydride radical is used.

Generally denaturation polyolefin resin is manufactured by the approach of carrying out heating mixing and carrying out the graft polymerization of the unsaturated carboxylic acid, such as polyolefin resin and an acrylic acid, under existence of reaction initiators, such as a peroxide. These denaturation polyolefin resin is mixed with native polyolefin resin if needed, and is used as an adhesive polyolefin resin constituent.

(Object of the Invention)

Although it was desirable only for the reaction a modifier carries out [a reaction] graft polymerization to polyolefin resin about the denaturation of polyolefin resin to advance, in order that the part might induce oxidation reaction of polyolefin resin, or a decomposition reaction at the same time a peroxide acts as a reaction initiator of graft polymerization, when the amount of installation of a modifier was raised, polyolefin resin itself decomposed, and only the low denaturation polyolefin resin of molecular weight was obtained. Since it becomes liquefied, the denaturation polyolefin resin to which molecular weight fell cannot fully perform kneading with other resin the top where handling is difficult. On the other hand, when it was going to prevent the fall of molecular weight, only little denaturation polyolefin resin of the amount of denaturation by the modifier was obtained, but the denaturation of polyolefin resin was inadequate.

(The means for solving a technical problem)

then, molecular weight with the comparatively high this invention persons — and the result to which research was wholeheartedly come in piles for the purpose of obtaining the large denaturation polyolefin resin of the amount of denaturation by the modifier — as a raw material — ultrahigh molecular weight — and an ethylene content came to complete a header and this invention for the ability of the above-mentioned purpose to be attained by using the propylene ethylene copolymer of the specific range.

Namely, this invention (a) The monomeric unit based on 60–85–mol % and ethylene in the monomeric unit based on a propylene is 40–15–mol % (b). Weight average molecular weight is 70,000–200,000, and 1000 or less component is 1.0 or less % of the weight of the whole (c). It is the denaturation propylene ethylene copolymer characterized by combining and having a carboxyl group or its anhydride radical in the range of 0.12 – 0.50 mmol/g.

the monomeric unit based on a propylene in the denaturation propylene ethylene copolymer of this invention — 60–85–mol % and the monomeric unit based on [are 65–75 mol % preferably, and] ethylene — 40–15–mol % — it is 35–25–mol % preferably. When the content of the monomeric unit based on ethylene is less than [15 mol %] and the high amount of denaturation by the modifier cannot be obtained, disassembly of the propylene ethylene copolymer of a raw material advances before denaturation by the modifier, and the denaturation propylene ethylene copolymer of high molecular weight cannot be obtained. On the contrary, when the content of the monomeric unit based on ethylene exceeds 40–mol %, since crosslinking reaction arises at the time of denaturation by the modifier and gelation is produced, it is not desirable.

The range of weight average molecular weight is 70,000–200,000, and the range of the denaturation propylene ethylene copolymer of this invention is 80,000–120,000 preferably. When weight average molecular weight is less than 70,000, in order to present the shape of liquid, since kneading with other resin etc. becomes difficult, it is not desirable. If the amount of denaturation by the modifier is made small, it can obtain, but since this has the inadequate amount of denaturation, the denaturation propylene ethylene copolymer of the weight average molecular weight exceeding 200,000 on the other hand is not desirable.

Moreover, the denaturation propylene ethylene copolymer of this invention has few amounts of a low molecular weight

constituent remarkably. That is, in the elution diagram measured with gel permeation chromatography (only henceforth GPC), with a molecular weight of 1000 or less components are 1.0 or less % of the weight of the whole, and 0.1 more % of the weight or less. For this reason, the denaturation propylene ethylene copolymer of this invention also has the advantage that adhesive strength improves in order not to form the weak layer of the adhesive strength by the low-molecular component for there to be not only little yellowing at the time of manufacture and generating of a nasty smell remarkably, but, when it uses for an adhesion application.

The denaturation propylene ethylene copolymer of this invention combines and has a carboxyl group or its anhydride radical in the range of 0.12 – 0.50 mmol/g. The amount of denaturation by the carboxyl group or its anhydride radical is as large as about 3 to 4 times compared with the conventional denaturation polyolefine.

An above-mentioned carboxyl group or its above-mentioned anhydride radical originates in the unsaturated compound which has a carboxyl group or its anhydride radical. The graft polymerization of these unsaturated compounds is carried out to the propylene ethylene copolymer used as a raw material. It is as follows when the above-mentioned unsaturated compound is illustrated concretely. An acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a maleic anhydride, an anhydrous citraconic acid, itaconic acid anhydride, etc. can mention. Anhydrides, such as a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, and an anhydrous citraconic acid, are desirable among the above-mentioned modifiers.

The amount of association of a carboxyl group or its anhydride radical is 0.12 – 0.50 mmol/g, and it is desirable that it is the range of 0.15 – 0.3 mmol/g from the point of preventing yellowing and the nasty smell by improvement in the bond strength of the denaturation propylene ethylene copolymer obtained, or the modifier. In addition, the case where, as for the amount of association of the above-mentioned carboxyl group or its anhydride radical, each radical exists only in the Avogadro's number is expressed with one mol.

Generally the denaturation propylene ethylene copolymer of this invention can be suitably manufactured by the following approaches.

- (a) Propylene ethylene copolymer whose monomeric unit based on 60 – 85% mol and ethylene in the monomeric unit based on a propylene radical is 40–15-mol % and whose weight average molecular weight is 1 million–7 million
- The 100 weight sections (b) Unsaturated compound which has a carboxyl group or its anhydride radical 1 – 10 weight section
- (c) Organic peroxide It is the approach of heating the mixture of 0.01 – 2 weight section.

The monomeric unit based on 60–85-mol % and ethylene in the monomeric unit based on a propylene in the propylene ethylene copolymer which is a raw material is 40–15-mol %, and weight average molecular weight is 1 million–7 million. in order that the monomeric unit based on ethylene may enlarge the amount of denaturation by the modifier — the inside of the propylene ethylene copolymer of a raw material — 40–15-mol % — it must be contained. Moreover, in order to maintain greatly the weight average molecular weight of the denaturation propylene ethylene copolymer obtained, the weight average molecular weight of the propylene ethylene copolymer of a raw material must be 1 million–7 million, and it is desirable that it is 1,500,000–3 million.

Furthermore, in order to lessen the with a molecular weight of 1000 or less contained in the denaturation propylene ethylene copolymer obtained amount of components, as for the with a molecular weight of 10,000 or less contained in the propylene ethylene copolymer of a raw material amount of components, it is desirable to consider as 1 or less % of the weight and 0.5 more % of the weight or less.

Next, as for the unsaturated compound which has a carboxyl group or its anhydride radical, a compound as stated above is used. the loadings of this unsaturated compound — the aforementioned propylene ethylene copolymer 100 weight section — receiving — 1.0 – 10 weight section — it is the 2.0 – 5.0 weight section preferably. The amount of installation of the modifier to the obtained denaturation propylene ethylene copolymer becomes low and is not more desirable than the aforementioned specific range in under the 1.0 weight section. Moreover, when 10 weight sections are exceeded, the amount of survival of an unreacted modifier becomes very high to the amount of installation of a modifier, evils, such as side reaction or a nasty smell, increase, industrial use becomes difficult, and it is not desirable. As organic peroxide used for this invention, dicumyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, five (delta-butylperoxy) hexanes, 2, the 5-dimethyl -2, 5 (delta-butylperoxy) hexyne-3-G delta-butyl peroxide, Although cumene hydronalium peroxide, delta-butyl hydronalium peroxide, benzoyl peroxide, RAUIRU peroxide, alpha, and alpha-screw (delta-butylperoxy diisopropyl) benzene etc. is mentioned What decomposes under the temperature of melting kneading mentioned later, and generates a radical can be especially used without a limit.

as the addition of the organic peroxide used for this invention — the 0.01 – 2.0 weight section — it is the 0.1 – 1.0 weight section preferably. The amount of installation of the modifier to the inside of the obtained denaturation propylene ethylene copolymer becomes low and is not more desirable than the aforementioned specific range in under the 0.01 weight section. Moreover, when the 2.0 weight sections are exceeded, disassembly of a propylene ethylene copolymer progresses too much, and weight average molecular weight becomes low and is not more desirable than said range.

After mixing enough said propylene ethylene copolymer, an unsaturated compound, and organic peroxide with a tumbler or a Henschel mixer as occasion demands in this invention, melting kneading is preferably carried out within the limits of 190 degrees C – 240 degrees C within the limits of 160 degrees C – 280 degrees C. Especially the approach of melting kneading can be performed, for example using a screw extruder, a Banbury mixer, a roll mill, etc., although not limited. In addition, melting kneading may be performed under inert gas air currents, such as nitrogen. In this way, in order to remove the modifier which remains, as for the obtained propylene ethylene copolymer, it is desirable that stoving is carried out at 80–100 degrees C for 4 to 48 hours.

(Effect of the invention)

The denaturation propylene ethylene copolymer obtained by the approach of this invention so that I may be understood by the above explanation is the very high amount of modifier installation as compared with the usual denaturation polyolefine, and can be efficiently used in the range very large as reactant polyolefine as the masterbatch of adhesive resin and adhesive resin, or a base polymer of functional polyolefine etc.

as the reason the high amount of modifier installation which was described above was shown by the approach of this invention, and the propylene ethylene copolymer of specification [weight average molecular weight] was obtained -- the inside of the propylene ethylene copolymer of a raw material -- 15-40 mol % -- it is carried out without being checked the reaction of a modifier component and a polyolefine principal chain since the ethylene component contained eased the steric hindrance by the methyl group in a propylene component, and since disassembly of a principal chain was controlled, it is thought. However, since it becomes close to the description of the polyethylene which causes the radical reaction of a bridge formation mold when the ethylene component in resin exceeds 40-mol%, principal chains gel cross-linking ***** on a lifting and a partial target, and they are considered that it was not able to obtain the high amount of installation of a modifier.

(Example)

Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples.

In addition, measurement of many physical properties of this invention was measured by the following approaches.

- Quantum of a carboxyl group or its anhydride radical The acetone reprecipitated and refined, after dissolving denaturation polyolefin resin in para xylene. After filtering precipitation, reduced pressure drying was carried out and IR measurement was carried out by the predetermined approach. It asked using the calibration curve according to each functional group from the acquired absorption property.
- The amount of ethylene components It asked with the infrared absorption spectrum.
- Weight average molecular weight and molecular weight distribution It asked by GPC and proofread from the amount of ethylene components.

Example 1 The maleic-anhydride 3.0 weight section, alpha, and alpha-screw (delta-butylperoxy diisopropyl) benzene (trade name: parka DOKKUSU 14) 0.5 weight section was mixed for 30 seconds with the Henschel mixer in the propylene-ethylene copolymer 100 weight section of the 0.3 % of the weight of the with weight average molecular weight 1,900,000, and an ethylene content weight average molecular weight [% and 10,000 or less weight average molecular weight of 27 mols] amounts of components, and the extruder with 50phi vent of ratio-of-length-to-diameter=28 performed melting kneading at 220 degrees C. In order to decrease the maleic anhydride which is a residual modifier about the obtained denaturation propylene ethylene copolymer, it was made to dry at 100 degrees C for 7 hours. The result was shown in Table 1.

Examples 2-7 The compound which replaced with the propylene ethylene copolymer or maleic anhydride in an example 1, and was shown in Table 1 was used, and also the denaturation propylene ethylene copolymer was obtained like the example 1. The result was shown in Table 1.

表 1

実施例	プロピレンエチレン共重合体			不飽和化合物の 種類と使用量 ^{*1}	変性プロピレンエチレン共重合体			
	重量平均 分子量	エチレン含量 (モル%)	分子量1万以下 (重量%)		重量平均 分子量	エチレン含量 (モル%)	分子量1000以下 (重量%)	カルボキシル基又は その無水物基の導入量 (mmol/g)
1	190万	27	0.3	無水マレイン酸 3.0	10.8万	26	0	0.187
2	180万	27	0.3	"	11万	25.5	0	0.155
3	210万	29	0.2	"	8万	29	0	0.214
4	220万	26	0.2	"	8.3万	26	0	0.207
5	190万	33	0.3	"	10万	31	0	0.194
6	190万	27	0.3	アクリル酸 3.0	10.3万	26	0	0.153
7	"	"	"	無水イタコン酸 3.0	11万	25.5	0	0.178
比較例 1	180万	12	0.7	無水マレイン酸 3.0	9.8万	9.9	1.5	0.106
比較例 2	220万	42	0.1	"	ゲル化	測定できず	—	0.083
比較例 3	32万	4	3.2	"	6.2万	3.3	2.0	0.073

*1 プロピレンエチレン共重合体100重量部に対する重量部

Examples 8-14 and examples 4-6 of a comparison After kneading the denaturation propylene ethylene copolymer 7 weight section and the native polypropylene 95 weight section which were obtained in the examples 1-7, the co-

extrusion of the obtained pellet was carried out to the ethylene-vinylalcohol copolymer, the two-layer sheet whose thickness of each layer is 100 micrometers was created, T friction test was performed, and the adhesive property was evaluated.

Moreover, the adhesive property was evaluated like [the denaturation propylene ethylene copolymer of the examples 1-3 of a comparison] the above, and the result was shown in Table 2.

表 2

実施例 No	剝離強度 (g/15 mm)
8	1 7 0 0
9	1 8 0 0
10	2 0 3 0
11	1 9 7 0
12	1 8 7 0
13	1 2 6 0
14	1 6 9 0
比較例 1	4 2 0
2	3 0 0
3	3 2 0

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2885919号

(45) 発行日 平成11年(1999) 4月26日

(24) 登録日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁹

C 0 8 F 255/04

8/46

識別記号

F I

C 0 8 F 255/04

8/46

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平2-251894

(22) 出願日 平成2年(1990) 9月25日

(65) 公開番号 特開平4-132711

(43) 公開日 平成4年(1992) 5月7日

審査請求日 平成9年(1997) 3月21日

(73) 特許権者 999999999

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 石田 晴之

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達

株式会社内

(72) 発明者 角田 征人

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達

株式会社内

審査官 一色 由美子

(56) 参考文献 特開 昭53-137292 (J P, A)

特開 昭55-23134 (J P, A)

特開 昭60-240734 (J P, A)

特開 平1-282207 (J P, A)

特開 昭55-48260 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性プロピレンエチレン共重合体及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) プロピレンに基づく単量体単位が60～85モル%、エチレンに基づく単量体単位が40～15モル%であり、

(b) 重量平均分子量が7万～20万であり、かつ1000以下の成分が全体の1.0重量%以下であり、

(c) カルボキシル基又はその無水物基を0.12～0.50mmol/gの範囲で結合して有する

ことを特徴とする変性プロピレンエチレン共重合体。

【請求項2】 (a) プロピレンに基づく単量体単位が60～85モル%、エチレンに基づく単量体単位が40～15モル%であり、重量平均分子量が10万～700万であるプロピレンエチレン共重合体 100重量部

(b) カルボキシル基又はその無水物基を有する不飽和化合物 1～10重量部

2

(c) 有機過酸化物 0.01～2重量部の混合物を加熱することを特徴とする請求項1に記載の変性プロピレンエチレン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、比較的高い分子量を有し、且つ高い導入量でカルボン酸又はその無水物で変性されてなる変性プロピレンエチレン共重合体及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

ポリオレフィン樹脂は熱可塑性樹脂として熱安定性、耐薬品性、耐酸性等の諸特性において優れており、中空成形製品、射出成形製品、フィルム、シート、および繊維等として広く使用されている。

これらのポリオレフィン樹脂は汎用性の高い樹脂である反面、分子内に極性官能基を有していないために他の

樹脂と比較すると接着性、印刷性、塗装性等の物性が劣り、その使用範囲が制限されている。ポリオレフィン樹脂の持つ上記のような欠点を補うためにカルボキシル基又はその無水物基を有する不飽和化合物（以下単に変性剤と略記することもある）などを用いてポリオレフィン樹脂を変性する方法が利用されている。

一般に変性ポリオレフィン樹脂はポリオレフィン樹脂とアクリル酸等の不飽和カルボン酸を過酸化剤などの反応開始剤の存在下で加熱混合してグラフト重合させる方法により製造される。これら変性ポリオレフィン樹脂は必要に応じて未変性ポリオレフィン樹脂と混合して接着性ポリオレフィン樹脂組成物として利用されている。

（発明が解決しようとする課題）

ポリオレフィン樹脂の変性に関してはポリオレフィン樹脂に変性剤がグラフト重合する反応だけが進行することが望ましいが、過酸化剤がグラフト重合の反応開始剤として作用すると同時にその一部がポリオレフィン樹脂の酸化反応、あるいは分解反応等を誘発してしまうため、変性剤の導入量を向上させるとポリオレフィン樹脂自体が分解してしまい、分子量の低い変性ポリオレフィン樹脂しか得られなかった。分子量の低下した変性ポリオレフィン樹脂は液状となるために取扱いが困難である上、他の樹脂との混練が十分に行なえない。一方、分子量の低下を防止しようとする変性剤による変性量の少ない変性ポリオレフィン樹脂しか得られず、ポリオレフィン樹脂の変性が不十分であった。

（課題を解決するための手段）

そこで、本発明者らは、比較的高い分子量で且つ変性剤による変性量の大きい変性ポリオレフィン樹脂を得ることを目的として鋭意研究を重ねてきた結果、原料として超高分子量で且つエチレン含量が特定範囲のプロピレンエチレン共重合体を用いることにより、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

（a） プロピレンに基づく単量体単位が60～85モル％、エチレンに基づく単量体単位が40～15モル％であり、

（b） 重量平均分子量が7万～20万であり、かつ1000以下の成分が全体の1.0重量％以下であり、

（c） カルボキシル基又はその無水物基を0.12～0.50 mmol/gの範囲で結合して有する

ことを特徴とする変性プロピレンエチレン共重合体である。

本発明の変性プロピレンエチレン共重合体は、プロピレンに基づく単量体単位が60～85モル％、好ましくは65～75モル％であり、エチレンに基づく単量体単位が40～15モル％、好ましくは35～25モル％である。エチレンに基づく単量体単位の含有量が15モル％未満のときには、変性剤による高い変性量を得ることができない上、原料のプロピレンエチレン共重合体の分解が変性剤による変

性よりも先に進行してしまい、高い分子量の変性プロピレンエチレン共重合体を得ることができない。逆に、エチレンに基づく単量体単位の含有量が40モル％を越えるときには、変性剤による変性時に架橋反応が生じ、ゲル化を生じるために好ましくない。

本発明の変性プロピレンエチレン共重合体は、重量平均分子量が7万～20万の範囲であり、好ましくは8万～12万の範囲である。重量平均分子量が7万未満のときは、液状を呈するため、他の樹脂との混練等が困難となるために好ましくない。一方、20万を超える重量平均分子量の変性プロピレンエチレン共重合体は、変性剤による変性量を小さくすれば得ることができるが、これは変性量が不十分であるために好ましくない。

また、本発明の変性プロピレンエチレン共重合体は、低分子量成分の量が著しく少ない。即ち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、単にGPCという。）で測定した溶出曲線において、分子量1000以下の成分が全体の1.0重量％以下、さらには0.1重量％以下である。このため、本発明の変性プロピレンエチレン共重合体は製造時の黄変、異臭の発生が著しく少ないばかりでなく、接着用途に用いた場合には低分子量成分による接着力の弱い層を形成しないため接着力が向上するという利点もある。

本発明の変性プロピレンエチレン共重合体は、カルボキシル基又はその無水物基を0.12～0.50mmol/gの範囲で結合して有する。カルボキシル基又はその無水物基による変性量は、従来の変性ポリオレフィンに比べると3～4倍程度と大きい。

上記のカルボキシル基又はその無水物基は、カルボキシル基又はその無水物基を有する不飽和化合物に由来する。これらの不飽和化合物は、原料となるプロピレンエチレン共重合体にグラフト重合している。上記の不飽和化合物を具体的に例示すると例えば次のとおりである。アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などが挙げることができる。上記変性剤のうち無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの無水物が好ましい。

カルボキシル基又はその無水物基の結合量は0.12～0.50mmol/gであり、得られる変性プロピレンエチレン共重合体の接着強度の向上や変性剤による黄変や異臭を防止する点からは、0.15～0.3mmol/gの範囲であることが好ましい。尚、上記のカルボキシル基又はその無水物基の結合量は、夫々の基がアボガドロ数だけ存在した場合を1molで表わす。

本発明の変性プロピレンエチレン共重合体は、一般に次のような方法で好適に製造することができる。

（a） プロピレンに基づく単量体単位が60～85モル％、エチレンに基づく単量体単位が40～15モル％であり、重量平均分子量が100万～700万であるプロピレンエ

チレン共重合体 100重量部
 (b) カルボキシル基又はその無水物基を有する不飽和化合物 1~10重量部
 (c) 有機過酸化物 0.01~2重量部の混合物を加熱する方法である。

原料であるプロピレンエチレン共重合体は、プロピレンに基づく単量体単位が60~85モル%、エチレンに基づく単量体単位が40~15モル%であり、重量平均分子量が100万~700万である。エチレンに基づく単量体単位は、変性剤による変性量を大きくするために、原料のプロピレンエチレン共重合体中に40~15モル%含まれていなければならない。また、得られる変性プロピレンエチレン共重合体の重量平均分子量を大きく維持するためには、原料のプロピレンエチレン共重合体の重量平均分子量は100万~700万でなければならず、150~300万であることが好ましい。

さらに、得られる変性プロピレンエチレン共重合体中に含まれる分子量1000以下の成分量を少なくするためには、原料のプロピレンエチレン共重合体中に含まれる分子量1万以下の成分量は1重量%以下、さらに0.5重量%以下とすることが好ましい。

次に、カルボキシル基又はその無水物基を有する不飽和化合物は、既述の化合物が用いられる。該不飽和化合物の配合量は、前記のプロピレンエチレン共重合体100重量部に対して1.0~10重量部、好ましくは2.0~5.0重量部である。1.0重量部未満では得られた変性プロピレンエチレン共重合体への変性剤の導入量が前記の特定範囲より低くなり好ましくない。また、10重量部を超えた場合には変性剤の導入量に対して未反応の変性剤の残存量が極めて高くなってしまい、副反応、あるいは異臭などの弊害が多くなり、工業的な使用が難しくなり、好ましくない。

本発明に用いる有機過酸化物としてはジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5(δ-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5(δ-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3-ジ-δ-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、δ-ブチルヒドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウイルパーオキサイド、α, α-ビス(δ-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられるが、後述する溶融混練の温度下で分解してラジカルを発生するものは特に制限なく使用できる。

本発明に用いる有機過酸化物の添加量としては0.01~2.0重量部、好ましくは0.1~1.0重量部である。0.01重量部未満では得られた変性プロピレンエチレン共重合体中への変性剤の導入量が前記の特定範囲より低くなり好ましくない。また、2.0重量部を超えた場合にはプロピレンエチレン共重合体の分解が進み過ぎてしまい重量平均分子量が前記範囲より低くなってしまい好ましくない。

本発明においては前記プロピレンエチレン共重合体、不飽和化合物および有機過酸化物を必要によりタンブラーあるいはヘンシエルミキサーなどで十分混合した後、160℃~280℃の範囲内で、好ましくは190℃~240℃の範囲内で溶融混練する。溶融混練の方法は特に限定されないが、例えばスクリー押出機、バンバリーミキサー、ミキシングロールなどを用いて行うことができる。なお、溶融混練は窒素などの不活性ガス気流下で行ってもよい。

こうして得られたプロピレンエチレン共重合体は、残存する変性剤を除去するために、80~100℃で4~48時間加熱乾燥されることが好ましい。

(発明の効果)

以上の説明によって理解されるように本発明の方法によって得られる変性プロピレンエチレン共重合体は通常の変性ポリオレフィンと比較して極めて高い変性剤導入量であり、接着性樹脂、接着性樹脂のマスターバッチ、あるいは機能性ポリオレフィンのベースポリマーとしての反応性ポリオレフィンなどとして極めて広い範囲で効率よく使用できる。

本発明の方法により、上記したような高い変性剤導入量を示し、かつ重量平均分子量が特定のプロピレンエチレン共重合体で得られた理由としては、原料のプロピレンエチレン共重合体中に15~40mol%含まれるエチレン成分がプロピレン成分中のメチル基による立体障害を緩和したため変性剤成分とポリオレフィン主鎖との反応が阻害されることなく行われ、主鎖の分解が抑制されたためと考えられる。しかしながら、樹脂中のエチレン成分が40mol%を超えた場合には架橋型のラジカル反応をおこすポリエチレンの性状に近くなるため、主鎖どうしが架橋反応を起こし、部分的にゲル化してしまい、変性剤の高い導入量を得ることは出来なかったと考えられる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、本発明の諸物性の測定は、以下の方法により測定した。

・カルボキシル基又はその無水物基の定量

変性ポリオレフィン樹脂をp-キシレンに溶解させた後、アセトンで再沈殿・精製した。沈殿を濾過後、減圧乾燥し、所定の方法でIR測定をした。得られた吸収特性からそれぞれの官能基に応じた検量線を用いて求めた。

・エチレン成分量

赤外吸収スペクトルにより求めた。

・重量平均分子量、および分子量分布

GPCにより求め、エチレン成分量より校正した。

実施例 1

重量平均分子量190万、エチレン含有量27mol%、重量平均分子量1万以下の成分量0.3重量%のプロピレン-

7

エチレン共重合体100重量部に無水マレイン酸3.0重量部、 α , α -ビス (δ -ブチルパーオキシジイソプロピル) ペンゼン (商品名: パーカドックス14) 0.5重量部をヘンシエルミキサーで30秒混合し、L/D=28の50 ϕ ベント付き押出機にて220°Cで熔融混練を行った。得られた変性プロピレンエチレン共重合体を残存変性剤である無水マレイン酸を減少させるために100°Cで7時間乾燥

8

させた。結果を表1に示した。

実施例2~7

実施例1におけるプロピレンエチレン共重合体又は無水マレイン酸に代えて表1に示した化合物を用いた他は実施例1と同様にして変性プロピレンエチレン共重合体を得た。その結果を表1に示した。

表 1

実施例	プロピレンエチレン共重合体			不飽和化合物の 種類と使用量 ^{※1}	変性プロピレンエチレン共重合体				
	重量平均 分子量	エチレン含量 (モル%)	分子量1万以下 (重量%)		重量平均 分子量	エチレン含量 (モル%)	分子量1000以下 (重量%)	カルボキシ基又は その無水物基の導入量 (mmol/g)	黄変・臭
1	190万	27	0.3	無水マレイン酸 3.0	10.8万	26	0	0.187	なし
2	180万	27	0.3	"	11万	25.5	0	0.155	なし
3	210万	29	0.2	"	8万	29	0	0.214	なし
4	220万	26	0.2	"	8.3万	26	0	0.207	なし
5	190万	33	0.3	"	10万	31	0	0.194	なし
6	190万	27	0.3	アクリル酸 3.0	10.3万	26	0	0.153	なし
7	"	"	"	無水イタコン酸 3.0	11万	25.5	0	0.178	なし
比較例 1	180万	12	0.7	無水マレイン酸 3.0	9.8万	9.9	1.5	0.106	著しい
比較例 2	220万	42	0.1	"	ゲル化	測定できず	—	0.083	なし
比較例 3	32万	4	3.2	"	6.2万	3.3	2.0	0.073	著しい

※1 プロピレンエチレン共重合体100重量部に対する重量部

実施例8～14及び比較例4～6

7重量部、未変性ポリプロピレン95重量部を混練した

実施例1～7で得た変性プロピレンエチレン共重合体 50 後、得られたペレットをエチレンビニルアルコール共重

合体と共押出しし、夫々の層の厚さが100 μ mの2層シートを作成し、T剥離試験を行ない接着性を評価した。

体も上記と同様にして接着性を評価し、その結果を表2に示した。

また、比較例1～3の変性プロピレンエチレン共重合

表 2

実施例 No	剥離強度 (g/15 mm)
8	1700
9	1800
10	2030
11	1970
12	1870
13	1260
14	1690
比較例 1	420
2	300
3	320

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl.⁶, DB名)

C08F 251/00 - 292/00

C08F 8/46